

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06212173 A**

(43) Date of publication of application: **02.08.94**

(51) Int. Cl.

C10G 29/06
B01J 23/80
C10G 45/04

(21) Application number: **05325936**

(22) Date of filing: **29.11.93**

(30) Priority: **28.11.92 JP 04341506**

(71) Applicant: **OSAKA GAS CO LTD**

(72) Inventor: **MASUDA MASATAKA**
OKADA OSAMU
TABATA TAKESHI
HIRAI YASUHIRO
FUJITA HIROKI

(54) **METHOD FOR DESULFURIZING
HYDROCARBON**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a method of lowering the sulfur content of an unsaturated hydrocarbon or a hydrocarbon mixture containing an unsaturated hydrocarbon.

CONSTITUTION: An unsaturated hydrocarbon or a hydrocarbon mixture containing an unsaturated hydrocarbon are desulfurized with a copper-zinc desulfurizing agent, produced by the coprecipitation

method, in the presence or absence of hydrogen. Thus, the sulfur content of the feedstock can be lowered while the unsaturated hydrocarbon is prevented from being hydrogenated.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-212173

(43)公開日 平成6年(1994)8月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 G 29/06		6958-4H		
B 0 1 J 23/80		M 8017-4G		
C 1 0 G 45/04		Z 2115-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平5-325936	(71)出願人	000000284 大阪瓦斯株式会社 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
(22)出願日	平成5年(1993)11月29日	(72)発明者	増田 正孝 大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪 瓦斯株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平4-341506	(72)発明者	岡田 治 大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪 瓦斯株式会社内
(32)優先日	平4(1992)11月28日	(72)発明者	田畑 健 大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪 瓦斯株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 廣瀬 孝美

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭化水素の脱硫方法

(57)【要約】

【目的】 不飽和炭化水素又は不飽和炭化水素を含有する炭化水素中の硫黄含有量を低下する方法を提供することを目的とする。

【構成】 本発明の炭化水素の脱硫方法は、不飽和炭化水素又は不飽和炭化水素を含有する炭化水素を、水素の存在下又は不存在下に、共沈法により調製された銅-亜鉛系脱硫剤を用いて脱硫することからなる。本発明によれば、不飽和炭化水素の水素化を抑制しつつ炭化水素原料中の硫黄含有量を低下できるという効果を奏する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不飽和炭化水素又は不飽和炭化水素を含有する炭化水素を、共沈法で調製された銅-亜鉛系脱硫剤を用いて脱硫することを特徴とする炭化水素の脱硫方法。

【請求項2】 炭化水素原料に水素を添加して脱硫する請求項1記載の炭化水素の脱硫方法。

【請求項3】 銅-亜鉛系脱硫剤が、周期表のVIII属、IB属又はVIB族の金属を含有する脱硫剤である請求項1又は2記載の炭化水素の脱硫方法。

【請求項4】 炭化水素原料が、エチレン、プロピレン、ブテン及びヘキセン並びに不飽和炭化水素を含むナフサ及びガソリンである請求項1から3のいずれかに記載の炭化水素の脱硫方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は炭化水素の脱硫方法に関する。より詳細には、不飽和炭化水素又はそれを含有する炭化水素原料中の不飽和炭化水素の水素化をできる限り抑制し、且つ炭化水素原料中の硫黄含有量を低下させることができる脱硫方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、工業ガス、天然ガス、石油留分等の各種のガス類及び油類は、それらに含まれている硫黄分の悪影響を除去するために脱硫工程に付され、硫黄分を除去した後に使用される。これらの炭化水素を原料として使用するいくつかのプロセスにおいては、後流の触媒として金属又は貴金属系の触媒を使用しており、これらの触媒は一般的に硫黄被毒を受けやすい。多くの金属はppm以下の低濃度の硫黄でも、その表面に表面硫化物を形成することが知られている。例えば、マカーティら(McCarty et al; J. Chem. Phys. Vol. 72, No. 12, 6332, 1980; J. Chem. Phys. Vol. 74, No. 10, 5877, 1981)の研究が明らかにしているように、Ni及びRuの硫黄吸着力は、非常に強力であるため、原料中に含まれる硫黄含有量が0.1ppm程度でも平衡状態においてはNi及びRu触媒表面の殆どが硫黄で覆われてしまう

(硫黄被覆率0.8以上)。また、他の金属についても非常に表面硫化物を形成しやすく、硫黄被毒を受けやすいことが報告されている。従って、後流の触媒の硫黄被毒を防ぎ、プロセスの経済性を向上させるためには、原料中の硫黄含有量をできる限り低減させることが望ましい。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 炭化水素原料中に含まれている硫黄化合物を除去する方法としては、種々の方法が知られているが、硫黄化合物を水素化し硫化水素とし、この硫化水素を酸化亜鉛等の吸着剤で除去する水添脱硫法が一般的に多く用いられている。しかし、この水添脱硫法では、硫黄化合物を水素化して硫化水素とする

際に、多量の水素(例えば、原料に対して、モル比で約0.05~0.1程度の水素添加)を必要とするため、不飽和炭化水素自体又は原料炭化水素中にオレフィン等の不飽和炭化水素が含まれている場合には、これをも水素化してしまう。従って、水素化される可能性のある炭化水素の場合には、水添脱硫法は適当でない。例えば、エチレン、プロピレン等のオレフィン化合物を精製する場合や、オレフィンなどの不飽和炭化水素を多く含むガソリンのような炭化水素原料で、オクタン価を維持するためにオレフィン成分を減少させたくないような場合には、水添脱硫法を使用することは適当でない。

【0004】 特開昭59-196829号公報、特開平2-52041号公報には、水添脱硫法を使用せず、酸化亜鉛系の吸着脱硫剤を用いたオレフィン系炭化水素の脱硫方法が開示されているが、これらの脱硫法では硫化水素、メルカプタン、COS等の硫黄化合物に対しては脱硫効果があるものの、チオフェン類、スルフィド類等の硫黄化合物への脱硫効果は小さい。また、加水分解脱硫法によりオレフィンを水素化せずに脱硫する方法があるが、脱硫できる硫黄化合物としては二硫化炭素及び硫化カルボニルに限られる。そのほか、活性炭等による吸着脱硫などが考えられるが、炭化水素原料中に含まれる炭化水素も同時に吸着してしまうため、本来、硫黄化合物が吸着すべきサイトのほとんどが利用できず、十分な硫黄吸着量を確保しようとすると、必要活性炭量が膨大になるという問題がある。本発明は、このような従来の脱硫法の問題点を解消するために創案されたもので、不飽和炭化水素の水素化を抑制しつつ、高度に脱硫することができる脱硫方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記従来技術の問題点を解消するため、種々研究を重ねた結果、オレフィンなどの不飽和炭化水素又はそれを含む炭化水素原料を、共沈法により調製された銅-亜鉛系脱硫剤を用いて脱硫することにより炭化水素原料中の硫黄含有量を低下できることを見出し、更に、この際に、少量の水素を添加して脱硫することにより、不飽和炭化水素の水素化をできる限り抑制し、且つ炭化水素原料中の硫黄含有量を著しく低下できることを見出して、本発明を完成した。すなわち、本発明の脱硫方法は、不飽和炭化水素又は不飽和炭化水素を含有する炭化水素を、共沈法により調製された銅-亜鉛系脱硫剤を用いて脱硫することからなり、更にこの際に炭化水素原料に水素を添加することからなる。

【0006】 上記の構成からなる本発明の脱硫方法は、脱硫剤として、共沈法により調製された銅-亜鉛系脱硫剤を用い、該脱硫剤に不飽和炭化水素又は不飽和炭化水素を含有する炭化水素原料を、水素の存在下又は不存在下に、接触させることにより行われる。上記の銅-亜鉛系脱硫剤としては、少なくとも銅及び酸化亜鉛を含有

し、共沈法で調製された脱硫剤であれば特に限定されるものではないが、好ましくは下記に示すような方法により調製されたCu-Zn系脱硫剤、Cu-Zn-Al系脱硫剤などが好適に使用される。

【0007】(1) Cu-Zn系脱硫剤

銅化合物（例えば、硝酸銅、酢酸銅等）及び亜鉛化合物（例えば、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛等）を含む水溶液とアルカリ物質（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等）の水溶液を混合して沈殿を生じさせる（共沈法）。生成した沈殿は十分に水で洗浄した後、濾過し、乾燥する。次にこれを約270～400℃で焼成し、一旦、水でスラリーとした後、濾過・乾燥し、酸化銅-酸化亜鉛の焼結体を得る。酸化銅及び酸化亜鉛の配合比は、原子比で通常、銅：亜鉛＝1：約0.3～1.0、好ましくは1：約0.5～3、より好ましくは1：約1～2.3程度とすることが好ましい。亜鉛量が少なすぎる場合には、銅のシンタリングを効果的に防止することができず、一方亜鉛量が多すぎる場合には、銅系脱硫剤としての十分な脱硫性能を発揮しない。次いで、かくして得られた混合酸化物を水素還元する。水素還元は、好ましくは、水素含有量6%以下、より好ましくは0.5～4容量%程度となるように、反応に関与しないガス（例えば、窒素ガス、アルゴンガス、メタンガス等）により希釈された水素ガスの存在下に、150～350℃程度で上記混合物を還元処理することにより行われる。このようにして得られるCu-Zn系脱硫剤は、他の成分としてある種の金属、例えば、周期表のVIII属（例えば、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt等）、IB属（例えば、Ag、Au等）、VIB族（例えば、Cr、Mo、W等）などの金属を含有してもよく、より具体的には、これらの金属の酸化物（例えば、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化ルテニウム、酸化パラジウム、酸化銀、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化タングステン等）が例示される。また、上記の工程において、沈殿物を焼成する際又は焼結体を水素還元する際に、必要に応じて助剤を加えた後、タブレットや押出成形物などの形状に成形するのが好ましい。

【0008】(2) Cu-Zn-Al系脱硫剤

銅化合物（例えば、硝酸銅、酢酸銅等）及び亜鉛化合物（例えば、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛等）及びアルミニウム化合物（例えば、水酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム等）を含む水溶液とアルカリ物質（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等）の水溶液を混合して、沈殿を生じさせる（共沈法）。この時、アルミニウム化合物はアルカリ物質の溶液に加えておいて、この溶液と銅化合物及び亜鉛化合物を含む水溶液を混合して沈殿を生成してもよい。次いで、生成した沈殿は十分に水で洗浄した後、濾過し、乾燥する。次にこれを約270～400℃で焼成し、一旦、水でスラ

リーとした後、濾過・乾燥し、酸化銅-酸化亜鉛-酸化アルミニウムの焼結体を得る。酸化銅、酸化亜鉛及び酸化アルミニウムの配合比は、原子比で通常、銅：亜鉛：アルミニウム＝1：約0.3～1.0：約0.05～2、より好ましくは1：約0.6～3：約0.3～1程度とすることが好ましい。亜鉛量が少なすぎる場合には、銅のシンタリングを効果的に防止することができず、一方亜鉛量が多すぎる場合には、銅系脱硫剤としての十分な脱硫性能を発揮しない。また、アルミニウム量が少なすぎる場合には、Cu-Zn-O構造を安定化することができず、一方アルミニウム量が多すぎる場合には、脱硫性能が低下する。次いで、かくして得られた混合酸化物を水素還元する。水素還元は、好ましくは、水素含有量6%以下、より好ましくは0.5～4容量%程度となるように、反応に関与しないガス（例えば、窒素ガス、アルゴンガス、メタンガス等）により希釈された水素ガスの存在下に、150～350℃程度で上記混合物を還元処理することにより行われる。このようにして得られるCu-Zn-Al系脱硫剤は、他の担体成分としてある種の金属、例えば、周期表のVIII属（例えば、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt等）、IB属（例えば、Ag、Au等）、VIB族（例えば、Cr、Mo、W等）などの金属を含有してもよく、より具体的には、これらの金属の酸化物（例えば、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化ルテニウム、酸化パラジウム、酸化銀、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化タングステン等）が例示される。また、上記の工程において、沈殿物を焼成する際又は焼結体を水素還元する際に、必要に応じて助剤を加えた後、タブレットや押出成形物などの形状に成形するのが好ましい。

【0009】上記(1)及び(2)の混合酸化物の水素還元において、銅は融点が低いため、熱により粒径が増大し、表面積が減少しやすく、また、過度の熱により細孔構造が微妙に変化して、その結果、脱硫剤としての特性が大きく変化する。更に、酸化銅の還元反応は発熱反応である。従って、混合酸化物の水素還元の際には、混合酸化物の水素還元を温和な条件下に進行させるのが好ましく、前記のように水素含有量6%以下、より好ましくは0.5～4容量%程度となるように、反応に関与しないガスにより希釈された水素ガスの存在下に、150～350℃程度の温度に維持しつつ還元処理する方法が好適である。反応に関与しないガスとしては、窒素ガス等の不活性ガスが好適に使用される。

【0010】上記の方法で得られる銅-亜鉛系脱硫剤は、微粒子の凝集体からなる緻密な構造をしており、非常に小さい銅微粒子が、酸化亜鉛粒子表面に均一に分散しているとともに、酸化亜鉛との化学的な相互作用により高活性状態になっている。また、Cu-Zn-Al系脱硫剤においては、酸化アルミニウムは全体に分布し、熱による銅粒子、酸化亜鉛粒子のシンタリングを防いで高活性な状態を保持している。従って、これらの脱硫剤

を使用する場合には、炭化水素原料中の硫黄含有量を確実に低減することができる。特にCu-Zn-Al系脱硫剤にあっては、酸化アルミニウムの作用により、耐熱性に優れ、高温での強度低下及び硫黄吸着力の低下を著しく減少させることができるという利点が得られるため、使用温度域の制約が緩和される。

【0011】一方、Cuはオレフィンの水素化によく使用されているが、一般的に他の金属に比べて水素化活性は低い。Schuitらは、シリカ担持金属のエチレンに対する水素化活性について、以下の序列を示した。

$Rh > Ru > Pd > Pt, Ni > Ir, Co > Fe > Cu$

この序列によると、Cu系のものは水素化活性が一般的に低いことが示されている。従って、上記の方法などで得られる銅-亜鉛系脱硫剤を用いた場合、不飽和炭化水素の水素化反応よりも硫黄化合物の分解・吸着反応が優先するため、不飽和炭化水素の水素化をできる限り抑えつつ、且つ原料中に含まれる硫黄化合物を除去することが可能である。

【0012】本発明の脱硫方法は、上記の方法などで調製された銅-亜鉛系脱硫剤を70～350℃の温度範囲で使用する。脱硫温度は硫黄化合物の分解反応速度を速くするという点では、より高い温度で脱硫することが望ましいが、一方、あまり温度が高いと脱硫剤の銅成分がシンタリングを起こし、脱硫剤の表面積が減少する。また、不飽和炭化水素の水素化や副反応が多くなる。従って、実際には100～200℃で使用するが好ましい。本発明の脱硫方法は、通常、銅-亜鉛系脱硫剤が充填された脱硫管に、原料炭化水素単独で又は原料炭化水素とともに水素を通じることにより行われる。添加する水素量は、厳密には原料中に含まれている硫黄の種類、量などにより調整されるが、実際含まれている硫黄量はppmオーダーの量であるため少なくとも0.01%（容量%、以下同様）以上、好ましくは0.1%以上の水素を添加することが望ましい。また、水素量が多すぎると逆に水素化される不飽和炭化水素の量が増えるので、添加する水素量としては、通常、4%程度以下、好ましくは2%以下程度にて実施するのが好適である。充填すべき脱硫剤の量は、原料炭化水素中の硫黄含有量、使用条件等により適宜設定されるが、通常、GHSVが200～4000（1/h）程度、好ましくは300～2000（1/h）程度となるように定めればよい。

【0013】本発明における炭化水素原料としては特に限定されないが、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン等のアルケン類（オレフィン系炭化水素）、アセチレン、メチルアセチレン、1-ブチン等のアルキン類（アセチレン系炭化水素）などの不飽和炭化水素、これらの不飽和炭化水素を含有するアルカン類（パラフィン系炭化水素）や脂環式炭化水素などが例示される。特に、エチレ

ン、プロピレン、ブテン、ヘキセンや、不飽和炭化水素を多く含むナフサやガソリン等に含まれる硫黄化合物の除去に好適に用いることができる。また、銅-亜鉛系脱硫剤の寿命を延ばすには、銅-亜鉛系脱硫剤の前に酸化亜鉛系吸着脱硫剤を充填し、酸化亜鉛で吸着され得る硫黄化合物を予め除去することが望ましい。この方法によれば、炭化水素原料中に含まれている硫化水素やメルカプタン等が酸化亜鉛で除去されるので、銅-亜鉛系脱硫剤の負荷が軽減され、結果として寿命が延長される。

10 【0014】

【発明の効果】本発明によれば、脱硫性能が極めて優れた銅-亜鉛系脱硫剤が使用されているので、不飽和炭化水素又はそれを含む炭化水素原料中の硫黄含有量を低減することができる。また、その際に、少量の水素を添加して脱硫することにより、脱硫性能が向上し、しかも不飽和炭化水素の水素化をできる限り抑え、なお且つ炭化水素原料中の硫黄含有量を著しく低下できるという効果を奏する。更に、不飽和炭化水素の水素化反応は発熱量が大きいので、従来の方法では冷却装置などが必要となるが、本発明の方法では水素添加量が少なく且つ不飽和炭化水素の水素化反応が抑制されているので、発熱量が少なくなり、特別な装置を必要としない利点がある。従って、不飽和炭化水素又はそれを含む炭化水素原料を、硫黄被毒に弱い触媒を使用して反応させる場合等において、本発明の方法により炭化水素原料を脱硫することにより、触媒の硫黄被毒を防止することができるなど、硫黄による悪影響を排除することが可能である。また、不飽和炭化水素又はそれを含む炭化水素原料を燃料に用いる場合には、燃焼排気ガス中のSO_x濃度を減少させることができる。

30 【0015】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

実施例1

硝酸銅、硝酸亜鉛及び水酸化アルミニウムをモル比1：1：0.3の割合で含有する混合水溶液を、約60℃に保った炭酸ナトリウム水溶液に攪拌しながら滴下し沈殿を生成する。沈殿は十分に水で洗浄した後、濾過し、乾燥する。次にこれを約280℃で焼成し、一旦、水でスラリーとした後、濾過、乾燥し、8×14メッシュの酸化銅-酸化亜鉛-酸化アルミニウム混合物を得た。次いで、該混合物約150ccを充填した脱硫管（脱硫層長さ30cm）に水素1容量%を含む窒素ガスを流通させ、温度200℃で還元した後、該脱硫管に11（mg-S/m³）のチオフェンを含むエチレンガス150（1/h）（GHSV=1000h⁻¹）及び水素1.5（1/h）を通じ温度200℃、圧力5kg/cm²・Gの条件下に脱硫した。その結果、最終的に得られた精製ガス中のほぼ99%がエチレンであり、また、硫黄化

合物含有量は、240時間の運転にわたり、平均0.1 ppm以下のレベルであった。

【0016】実施例2

実施例1と同様の製造方法で得られた酸化銅-酸化亜鉛-酸化アルミニウム混合物150ccを充填した脱硫管（脱硫層長さ30cm）に水素1容量%を含む窒素ガスを流通させ、温度200℃で還元した後、該脱硫管に11 (mg-S/m³) のチオフェンを含むエチレンガス150 (l/h) (GHSV=1000 h⁻¹) 及び水素1.5 (l/h) を通じ温度100℃、圧力5 kg/cm²・Gの条件下に脱硫した。その結果、最終的に得られた精製ガス中のほぼ99%がエチレンであり、また、硫黄化合物含有量は、300時間の運転にわたり、平均0.1 ppm以下のレベルであった。

【0017】実施例3

実施例1と同様の製造方法で得られた酸化銅-酸化亜鉛-酸化アルミニウム混合物150ccを充填した脱硫管（脱硫層長さ30cm）に水素1容量%を含む窒素ガスを流通させ、温度200℃で還元した後、該脱硫管に11 (mg-S/m³) のチオフェンを含むエチレンガス150 (l/h) (GHSV=1000 h⁻¹) 及び水素1.5 (l/h) を通じ温度70℃、圧力5 kg/cm²・Gの条件下に脱硫した。その結果、最終的に得られた精製ガス中のほぼ99%がエチレンであり、また、硫黄化合物含有量は、240時間の運転にわたり、平均0.1 ppm以下のレベルであった。

【0018】実施例4

実施例1と同様の製造方法で得られた酸化銅-酸化亜鉛-酸化アルミニウム混合物150ccを充填した脱硫管（脱硫層長さ30cm）に水素1容量%を含む窒素ガスを流通させ、温度200℃で還元した後、該脱硫管に11 (mg-S/m³) のチオフェンを含むエチレンガス150 (l/h) (GHSV=1000 h⁻¹) 及び水素1.5 (l/h) を通じ温度100℃、圧力8 kg/cm²・Gの条件下に脱硫した。その結果、最終的に得られた精製ガス中のほぼ99%がエチレンであり、また、硫黄化合物含有量は、360時間の運転にわたり、平均0.1 ppm以下のレベルであった。

【0019】比較例1

実施例1と同様の反応管に、Ni-Mo系水添脱硫触媒とZnO系吸着脱硫剤を充填し、該脱硫管に11 (mg-S/m³) のチオフェンを含むエチレンガス150 (l/h) (GHSV=1000 h⁻¹) 及び水素1.5 (l/h) を通じ温度350℃、圧力5 kg/cm²・Gの条件下に水添分解し、ZnO系吸着脱硫剤を接触させて脱硫を行った。その結果、反応管出口の精製ガス中に約3時間後に0.1 ppmのチオフェンが検出され、それ以後はチオフェン濃度の上昇が認められた。

【0020】比較例2

実施例1と同様の反応管にNi-Mo系水添脱硫触媒と

ZnO系吸着脱硫剤を充填し、該脱硫管に11 (mg-S/m³) のチオフェンを含むエチレンガス150 (l/h) (GHSV=1000 h⁻¹) 及び水素1.5 (l/h) を通じ温度350℃、圧力5 kg/cm²・Gの条件下に水添分解し、ZnO系吸着脱硫剤を接触させて脱硫を行った。その結果、精製エチレンガス中のエチレンは約10%がエタンに水素化されていた。

【0021】比較例3

実施例1と同様の反応管に、Ni-Mo系水添脱硫触媒とZnO系吸着脱硫剤を充填し、該脱硫管に11 (mg-S/m³) のチオフェンを含むエチレンガス150 (l/h) (GHSV=1000 h⁻¹) 及び水素1.5 (l/h) を通じ温度200℃、圧力5 kg/cm²・Gの条件下に水添分解し、ZnO系吸着脱硫剤を接触させて脱硫を行った。その結果、反応管出口の精製ガス中には実験開始直後から0.1 ppm以上のチオフェンが検出され、それ以後はチオフェン濃度の上昇が認められた。

【0022】実施例5

20 硝酸銅及び硝酸亜鉛をモル比1:1の割合で含有する混合水溶液を、約60℃に保った炭酸ナトリウム水溶液に攪拌しながら滴下し沈殿を生成する。沈殿は十分に水で洗浄した後、濾過し、乾燥する。次に、これを約280℃で焼成し、一旦、水でスラリーとした後、濾過、乾燥し、8×14メッシュの酸化銅-酸化亜鉛混合物を得た。次いで、該混合物約150ccを充填した脱硫管（脱硫層長さ30cm）に水素1容量%を含む窒素ガスを流通させ、温度200℃で還元した後、該脱硫管に11 (mg-S/m³) のチオフェンを含むエチレンガス150 (l/h) (GHSV=1000 h⁻¹) 及び水素1.5 (l/h) を通じ温度200℃、圧力5 kg/cm²・Gの条件下に脱硫した。その結果、最終的に得られた精製ガス中のほぼ99%がエチレンであり、また、硫黄化合物含有量は、240時間の運転にわたり、平均0.1 ppm以下のレベルであった。

【0023】実施例6

40 実施例1と同様の製造方法で得られた酸化銅-酸化亜鉛-酸化アルミニウム混合物150ccを充填した脱硫管（脱硫層長さ30cm）に、水素1容量%を含む窒素ガスを流通させ、温度200℃で還元した。次いで、該脱硫管に11 (mg-S/m³) のチオフェンを含むプロピレンガス150 (l/h) (GHSV=1000 h⁻¹) 及び水素1.5 (l/h) を通じ、温度100℃、圧力5 kg/cm²・Gの条件下に脱硫した。その結果、最終的に得られた精製ガス中のほぼ99%がプロピレンであり、また、硫黄化合物含有量は、300時間の運転にわたり、平均0.1 ppm以下のレベルであった。

【0024】実施例7

50 硝酸銅、硝酸亜鉛及び硝酸ニッケルをモル比45:5

0:5の割合で含有する混合水溶液を約60℃に保った炭酸ナトリウム水溶液に攪拌しながら滴下し沈殿を生成する。沈殿は十分に水で洗浄した後、濾過し、乾燥する。次にこれを約280℃で焼成し、一旦、すりつぶした後成型し、これを砕いて1~2mmの大きさに篩い分けし、酸化銅-酸化亜鉛-酸化ニッケル混合物を得た。次いで、該混合物約3ccを充填した脱硫管(管径10mm、脱硫層長さ4cm)に水素2容量%を含む窒素ガスを流通させ、温度200℃で還元した後、該脱硫管に3(mg-S/m³)のチオフェンを含むエチレン-窒素混合ガス(エチレン20容量%、窒素80容量%)12(1/h)(GHSV=4000h⁻¹)及び水素0.24(1/h)を通じ、温度100℃、圧力0.02kg/cm²・Gの条件下に脱硫した。その結果、最終的に得られた精製ガス中のうちほぼ20%がエチレンであり、また、硫黄化合物含有量は、60時間の運転にわたり、平均0.1ppm以下のレベルであった。

【0025】実施例8

硝酸銅、硝酸亜鉛及び硝酸パラジウムを用い、実施例7と同様の製法により酸化銅-酸化亜鉛-酸化パラジウム混合物を得た。次いで、該混合物約3ccを用いて、実施例7と同様の方法により水素還元及び脱硫試験を行った。その結果、最終的に得られた精製ガス中のうちほぼ20%がエチレンであり、また、硫黄化合物含有量は、30時間の運転にわたり、平均0.1ppm以下のレベルであった。

【0026】実施例9

硝酸銅、硝酸亜鉛及び硝酸コバルトを用い、実施例7と同様の製法により酸化銅-酸化亜鉛-酸化コバルト混合物を得た。次いで、該混合物約3ccを用いて、実施例7と同様の方法により水素還元及び脱硫試験を行った。その結果、最終的に得られた精製ガス中のうちほぼ20%がエチレンであり、また、硫黄化合物含有量は、36時間の運転にわたり、平均0.1ppm以下のレベルであった。

【0027】実施例10

硝酸銅、硝酸亜鉛及び硝酸鉄を用い、実施例7と同様の製法により酸化銅-酸化亜鉛-酸化鉄混合物を得た。次いで、該混合物約3ccを用いて、実施例7と同様の方法により水素還元及び脱硫試験を行った。その結果、最終的に得られた精製ガス中のうちほぼ20%がエチレンであり、また、硫黄化合物含有量は、30時間の運転にわたり、平均0.1ppm以下のレベルであった。

【0028】実施例11

硝酸銅、硝酸亜鉛及び塩化ルテニウムを用い、実施例7と同様の製法により酸化銅-酸化亜鉛-酸化ルテニウム混合物を得た。次いで、該混合物約3ccを用いて、実施例7と同様の方法により水素還元及び脱硫試験を行った。その結果、最終的に得られた精製ガス中のうちほぼ20%がエチレンであり、また、硫黄化合物含有量は、

24時間の運転にわたり、平均0.1ppm以下のレベルであった。

【0029】実施例12

硝酸銅、硝酸亜鉛及び硝酸銀を用い、実施例7と同様の製法により酸化銅-酸化亜鉛-酸化銀混合物を得た。次いで、該混合物約3ccを用いて、実施例7と同様の方法により水素還元及び脱硫試験を行った。その結果、最終的に得られた精製ガス中のうちほぼ20%がエチレンであり、また、硫黄化合物含有量は、42時間の運転にわたり、平均0.1ppm以下のレベルであった。

【0030】実施例13

硝酸銅、硝酸亜鉛及びパラモリブデン酸アンモニウムを用い、実施例7と同様の製法により酸化銅-酸化亜鉛-酸化モリブデン混合物を得た。次いで、該混合物約3ccを用いて、実施例7と同様の方法により水素還元及び脱硫試験を行った。その結果、最終的に得られた精製ガス中のうちほぼ20%がエチレンであり、また、硫黄化合物含有量は、30時間の運転にわたり、平均0.1ppm以下のレベルであった。

20 【0031】実施例14

硝酸銅、硝酸亜鉛及びタングステン酸アンモニウムを用い、実施例7と同様の製法により酸化銅-酸化亜鉛-酸化タングステン混合物を得た。次いで、該混合物約3ccを用いて、実施例7と同様の方法により水素還元及び脱硫試験を行った。その結果、最終的に得られた精製ガス中のうちほぼ20%がエチレンであり、また、硫黄化合物含有量は、36時間の運転にわたり、平均0.1ppm以下のレベルであった。

【0032】実施例15

30 硝酸銅及び硝酸亜鉛をモル比1:1の割合で含有する混合水溶液を、約60℃に保った炭酸ナトリウム水溶液に攪拌しながら滴下し沈殿を生成する。沈殿は十分に水で洗浄した後、濾過し、乾燥する。次に、これを約280℃で焼成し、一旦、すりつぶした後、成型し、これを砕いて篩い分けし、1~2mmの大きさの酸化銅-酸化亜鉛混合物を得た。次いで、該混合物約3ccを充填した脱硫管(管径10mm、脱硫層長さ約4cm)に水素2容量%を含む窒素ガスを流通させ、温度200℃で還元した後、実施例7と同様の条件下に脱硫試験を行った。その結果、最終的に得られた精製ガス中のほぼ20%がエチレンであり、また、硫黄化合物含有量は、42時間の運転にわたり、平均0.1ppm以下のレベルであった。

【0033】実施例16

50 実施例15と同様な製造方法で調製した酸化銅-酸化亜鉛混合物約3ccを充填した脱硫管(管径10mm、脱硫層長さ約4cm)に、水素2容量%を含む窒素ガスを流通させ、温度200℃で還元した。次いで、実施例7と同様な条件下に脱硫試験した。但し、水素の添加は行わなかった。その結果、最終的に得られた精製ガス中の

ほぼ20%がエチレンであり、また、硫黄化合物含有量は、10時間の運転にわたり、平均0.1ppm以下のレベルであった。

【0034】実施例17

実施例15と同様な製造方法で調製した酸化銅-酸化亜鉛混合物約3ccを充填した脱硫管（管径10mm、脱硫層長さ約4cm）に、水素2容量%を含む窒素ガスを流通させ、温度200℃で還元した。次いで、実施例7と同様な条件下に脱硫試験した。但し、水素の添加量は全ガス量の4容量%とした。その結果、最終的に得られた精製ガス中のほぼ15%がエチレンであり、また、硫黄化合物含有量は、54時間の運転にわたり、平均0.1ppm以下のレベルであった。

【0035】比較例4

実施例15と同様な製造方法で調製した酸化銅-酸化亜鉛混合物約3ccを充填した脱硫管（管径10mm、脱硫層長さ約4cm）に、水素2容量%を含む窒素ガスを流通させ、温度200℃で還元した。次いで、実施例7と同様な条件下に脱硫試験した。但し、水素の添加量は全ガス量の20容量%とした。その結果、最終的に得られた精製ガス中には、試験開始直後からほとんどエチレンが含まれていなかった。

【0036】比較例5

硝酸亜鉛及び硝酸ニッケルをモル比1:1の割合で含有する混合水溶液を約60℃に保った炭酸ナトリウム水溶 *

* 液に攪拌しながら滴下し沈殿を生成する。沈殿は十分に水で洗浄した後、濾過し、乾燥する。次にこれを約280℃で焼成し、一旦、すりつぶした後成型し、これを砕いて1~2mmの大きさに篩い分けし、酸化亜鉛-酸化ニッケル混合物を得た。次いで、該混合物約3ccを用いて、実施例7と同様な方法により水素還元及び脱硫試験を行った。その結果、実験開始約15分後には反応管出口の精製ガス中に1.6ppmのチオフェンが検出され、それ以後はチオフェン濃度の上昇が認められた。

10 【0037】比較例6

硝酸亜鉛及び硝酸コバルトを用い、比較例5と同様な製法により酸化亜鉛-酸化コバルト混合物を得た。次いで、該混合物約3ccを用いて、実施例7と同様な方法により水素還元及び脱硫試験を行った。その結果、実験開始約15分後には反応管出口の精製ガス中に1.3ppmのチオフェンが検出され、それ以後はチオフェン濃度の上昇が認められた。

【0038】比較例7

20 硝酸亜鉛及び硝酸鉄を用い、比較例5と同様な製法により酸化亜鉛-酸化鉄混合物を得た。次いで、該混合物約3ccを用いて、実施例7と同様な方法により水素還元及び脱硫試験を行った。その結果、実験開始約15分後には反応管出口の精製ガス中に1.9ppmのチオフェンが検出され、それ以後はチオフェン濃度の上昇が認められた。

フロントページの続き

(72)発明者 平井 康寛

大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪
瓦斯株式会社内

※ (72)発明者 藤田 弘樹

大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪
瓦斯株式会社内

※